

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-10863

⑪ Int.Cl.⁴H 01 M 4/60
4/02

識別記号

庁内整理番号

2117-5H
C-8424-5H

⑬ 公開 昭和62年(1987)1月19日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全12頁)

⑭ 発明の名称 非水系二次電池

⑮ 特 願 昭60-146768

⑯ 出 願 昭60(1985)7月5日

⑰ 発明者	獅々倉 利一	横浜市神奈川区入江1-15-312
⑰ 発明者	小 沼 博	横浜市磯子区汐見台3丁目2
⑰ 発明者	酒 井 敏幸	川崎市中原区北谷町95-1
⑰ 発明者	中 村 英則	川崎市高津区北見方604
⑰ 発明者	武 内 正隆	川崎市中原区北谷町95-1
⑰ 発明者	小 林 征男	相模原市高根2-10-3
⑰ 出願人	昭和電工株式会社	東京都港区芝大門1丁目13番9号
⑰ 出願人	株式会社日立製作所	東京都千代田区神田駿河台4丁目6番地
⑰ 代理人	弁理士 菊地 精一	

明 細 書

1. 発明の名称

非水系二次電池

2. 特許請求の範囲

正極にアニリンまたはアニリン誘導体の重合体を用い、負極にアルカリ金属、アルカリ金属合金、導電性高分子、またはアルカリ金属合金と導電性高分子との複合体を用いる非水系二次電池において、前記アニリンまたはアニリン誘導体の重合体が電気化学的に還元され、次いで、アルカリで処理されていることを特徴とする非水系二次電池。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、エネルギー密度が高く、充放電の可逆性が良好であり、自己放電率が極めて低く、かつ熱安定性のすぐれた高性能非水系二次電池に関する。

〔従来の技術及び発明が解決しようとする問題点〕

現在、汎用されている二次電池には、鉛蓄電池、

Ni / Cd 電池等がある。これらの二次電池は、単セルの電池電圧がせいぜい 2.0V 程度であり、一般には水溶液系電池である。近年、電池電圧を高くとることができる二次電池として、Li を負極に用いた電池の二次電池化の研究が盛んに行なわれている。

Li を負極に用いた場合には、水と Li との高い反応性のため、電解液としては非水系を用いることが必要である。

しかし、Li を負極活物質として二次電池反応を行なう場合には、充電時に、Li⁺ が還元されるときにデンドライトが生じ、充放電効率の低下及び正・負極の短絡等の問題がある。そのため、デンドライトを防止し、負極の充放電効率、サイクル寿命を改良するための技術開発も数多く報告されており、例えばメチル化した環状エーテル系溶媒を電池の電解液の溶媒として用いる方法(ケー・エム・アブラハム等“リチウム バッテリーズ”, ジェー・ビー・カルバノ, 編集, アカデミックプレス発行, ロンドン(1983年))

〈K.H.Abraham et al. in "Lithium Batteries", J.P.Gabano, editor, Academic press, London (1983)〉)や電解液系に添加物を配合したり、電極自体をAlと合金化することにより、Liのデンドライトを防止する方法(特開昭59-108281号)等が提案されている。

また、負極活物質として、アルカリ金属やLi/Alのごときアルカリ金属合金の他に主鎖に共役二重結合を有する導電性高分子を用いることも知られている(ジェー・エイチ・カーフマン, ジェー・ダブル・カウファー, エー・ジェー・ヒューガー, アール・カーナー, エー・ジー・マクダイアミド, フィジックスレビュー, B 26巻, 第2327頁(1982年)〈J.H.Kaufman, J.W.Kawfer, A.J.Heeger, R.Kaner, A.G.MacDiarmid, phys. Rev., B26, 2327 (1982)〉)。

この方法で用いられる導電性高分子としては、ポリアセチレンをはじめ、ポリチオフェン、ポリパラフェニレン及びポリピロール等がよく知られている。

- 3 -

作動でき、自己放電が小さく、しかもエネルギー密度が高い活物質としてあげることができるものは、アニリンまたはアニリン誘導体の重合体である。

アニリンまたはアニリン誘導体の重合体を製造する方法としては、電気化学的重合法と化学的重合法が知られている。電気化学的重合法としての公知文献の一例としては、日本化学会誌No 11, 1801頁(1984年)が知られており、また化学的重合法の公知文献の一例としては、エイ・ジー・グリーン及びエイ・イー・ウッドヘッド, ジャーナル・オブ・ザ・ケミカル・ソサイアティ, 第2388頁, 1910年(A.G.Green and A.E.Woodhead, J.Chem. Soc., 2388 (1910))が知られているが、一般にはアニリンまたはアニリン誘導体の重合体は、次の方法によって製造される。

電気化学的重合法の重合には、アニリンまたはアニリン誘導体の重合は陽極酸化により行われ、約 $0.01 \sim 50 \text{ mA/cm}^2$ 、電解電圧は通常 $1 \sim 300 \text{ V}$ の範囲で、定電流法、定電圧法及びそれ以

一方、正極活物質としては、負極活物質と同様に、導電性高分子を用いることが知られており、また TiS_2 のごときアルカリ金属等と層間化合物を構成するものや他のカルコゲナイト化合物や無機酸化物等を用いることも知られている。

正極活物質として用いられる導電性高分子としては、負極に用いられるものと同様にポリアセチレンをはじめ、ポリチオフェン、ポリチオフェン誘導体、ポリパラフェニレン、ポリパラフェニレン誘導体、ポリピロール、ポリピロール誘導体等があり、その他アニリンやアニリン誘導体の重合体が良く知られている。また、正極活物質として用いられるカルコゲナイト化合物及び無機酸化物の具体例としては、 TiS_2 をはじめ、 Nb_3S_4 , Mo_3S_4 , CoS_2 , FeS_2 , V_2O_5 , Cr_2O_5 , MnO_2 , SiO_2 , CoO_2 , SnO_2 などが知られている。

これらの正極活物質のうち、空气中でその酸化状態、還元状態とも比較的安定であり、電池に用いた場合、放電平坦性が良く、高い充放電電密で

- 4 -

外のいかなる方法をも用いることができる。重合は水溶液中、非水溶液中例えばアルコール類、ニトリル類またはこれらの混合溶液中で行われるが、好ましくは水溶液中で行うのがよい。非水溶媒は生成する重合体(酸化重合体)が溶解しても、また溶解しなくてもよい。

好適な電解液のpHは特に制限はないが、好ましくはpHが3以下、特に好ましくはpHが2以下である。pHの調節に用いる酸の具体例としては、 HCl , HBF_4 , CF_3COOH , H_2SO_4 及び HNO_3 等をあげることができるが、特にこれらに限定されるものではない。

化学的重合法の場合には、例えばアニリンまたはアニリン誘導体を水溶液中で酸化性強酸により、または強酸と過酸化剤例えば過硫酸カリウムの組合せにより酸化重合させることができる。この方法によって得られる重合体(酸化重合体)は、粉末状で得ることができるので、これを分随乾燥して用いることができる。

また、電気化学的重合法及び化学的重合法のい

ずれの場合においても重合電解液中に他の添加物、例えばカーボンブラック、テフロンパウダー、ポリエチレングリコール、ポリエチレンオキシド等を添加して重合することも可能である。

即ち、~~此~~アニリンまたはアニリン誘導体の重合体は、上記方法または上記方法と類似の方法で製造されるが、いずれの方法でも酸性溶液中で重合されるため、得られるアニリン及びアニリン誘導体の重合体は、酸性状態の雰囲気であり、しかもドーパントを繰り返し単位当り、数モル%乃至数十モル%ドーピングした状態で得られる。そして、その上、アニリンまたはアニリン誘導体の重合体は、重合液中の電解質や酸化剤、添加剤及び電解液中の不純物、または重合時の副反応生成物やオリゴマー等を含有した形で得られることが多い。

こうした方法で得られたアニリンまたはアニリン誘導体の重合体を電池活物質に用いる場合には、得られた重合体は重合時にすでにドーピングされているので、乾燥してそのままの状態でも電池に用

いるか、重合体を水洗して不純物等を除去してから減圧乾燥して用いるか、重合体を電池に使用する溶媒で洗浄して用いるか、またはそれらの併用が一般的である。

しかし、上記方法で製造、処理されたアニリンまたはアニリン誘導体の重合体を正極に用い、アルカリ金属、アルカリ金属合金、導電性高分子、またはアルカリ金属合金と導電性高分子との複合体を負極に用いた非水系二次電池では、自己放電率が小さく、エネルギー密度の大きい良好な電池性能を発揮できる程のものは必ずしも得られ難く、その二次電池特性は、いまだ既存のNi/Cd電池や鉛蓄電池の性能を大きく上まわる画期的なものとはいえず、充分満足できるものではない。

この原因としては、正極活物質、即ちアニリンまたはアニリン誘導体の重合体には、上記のごとき後処理では不純物や実質的に作動し得ないドーパントや電解質またはオリゴマー等が残存しているために、実質的に正極重量当りの最大収容可能な電気容量が小さいか、正極活物質自身の構造、

- 7 -

即ちモルホロジーや比表面積または分子量の相違により、正極の単位活物質重量当りに充・放電できる電気量が低く押えられてしまうためか、または正極活物質自身の機構、即ち重合体のキノイド構造の分布状態または、主鎖中の窒素原子の配位状態または電気伝導性等の相違により、電気容量が充分でない等のことが考えられる。

〔問題点を解決するための手段〕

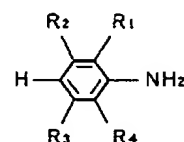
本発明者らは、前記従来技術の欠点を解決すべく鋭意検討した結果、電気化学的複合法または化学的複合法で得られたアニリンまたはアニリン誘導体の重合体を電気化学的に還元し、次いでアルカリで処理を行ってから正極に用いることにより、自己放電率が極めて小さく、電気容量が大きく、かつエネルギー密度の大きい、熱安定性のすぐれた高性能の非水系二次電池が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

即ち、本発明は、正極にアニリンまたはアニリン誘導体の重合体を用い、負極にアルカリ金属、アルカリ金属合金、導電性高分子、またはアルカ

- 8 -

リ金属合金と導電性高分子との複合体を用いる非水系二次電池において、前記アニリンまたはアニリン誘導体の重合体が電気化学的に還元され、次いで、アルカリで処理されていることを特徴とする非水系二次電池に関する。

本発明で電池の正極に用いるアニリンまたはアニリン誘導体の重合体は、下記一般式で示されるアニリンまたはアニリン誘導体の酸化重合体を意味する。



(式中、R₁～R₄は異なっても同一でもよく、水素原子、炭素数が1～10のアルキル基、アルコキシ基、アリル基または炭素数が6～10のアリール基を示す。)

上記一般式で示されるアニリンまたはアニリン誘導体の代表例としては、アニリン、2-メトキ

- 9 -

- 10 -

シアニリン、3-メトキシアニリン、2, 3-ジメトキシアニリン、2, 5-ジメトキシアニリン、2, 6-ジメトキシアニリン、3, 5-ジメトキシアニリン、2-エトキシ-3-メトキシアニリン、2, 5-ジフェニルアニリン、2-フェニル-3-メチルアニリン、2, 3, 5-トリメトキシアニリン、2, 3-ジメチルアニリン、2, 3, 5, 6-テトラメチルアニリン等があげられるが、これらの中で最も好ましいのはアニリンである。

本発明において用いられるアニリンまたはアニリン誘導体の重合体は、前記のごとく、電気化学的重合法または化学的重合法のいずれの方法でも製造することができる。

次に、本発明におけるアニリンまたはアニリン誘導体の重合体を電気化学的に還元する方法及びアルカリ処理方法について説明する。

前記のごとく、電気化学的重合法または化学的重合法によって重合して得られるアニリンまたはアニリン誘導体の重合体は、酸化状態であり、ま

た酸性状態の雰囲気であり、しかも重合液中の電解質、酸化剤、添加剤、電解液中の不純物、または重合時の副反応生成物やオリゴマー等を含有了た形で得られることが多い。

本発明においては、まず得られたアニリンまたはアニリン誘導体の重合体を電気化学的に還元（アンドーピング）し、次いで、その重合体をアルカリで処理してから電池の正極に用いる。アニリンまたはアニリン誘導体の重合体を電気化学的に還元（アンドーピング）する方法としては、重合体が電気化学的重合法で重合して得られたアニリンまたはアニリン誘導体の重合体であれば、①電解重合に使用した液中でそのまま得られた重合体を電気化学的に還元する方法、②他の電解液、例えばイオン導電性電解質が含まれている中性または酸性溶液中、例えば HCl , HBF_4 , HClO_4 , HPPF_6 , KPF_6 , LiBF_4 , LiPF_6 , LiAsF_6 , LiClO_4 , LiCl , KCl , NaCl , KPF_6 , LiSO_3CF_3 , NH_4ClO_4 ,

- 11 -

NBuClO_4 , NBu_4BF_4 , NMe_4PF_6 等を含む水溶液、非水溶液中に重合体を移し、電気化学的に還元する方法、③得られた重合体が粉体状のものまたは重合基板から剥離している形の場合は、重合体を一度電極状に成形し、集電体に成形された集合体を接続して、イオン導電性電解質溶液中で電気化学的に還元する方法、④重合体を成形することなしに、重合体の比重より小さい比重を有する電解液中に集電基板を挿入し、その基板上に重合体を接触させることで電気化学的に還元する方法等があげられる。

一方、化学的重合法で得られたアニリンまたはアニリン誘導体の重合体を電気化学的に還元する方法としては、上記電気化学的重合法で得られた重合体の還元方法のうちで、③及び④の方法が使用可能である。

アニリンまたはアニリン誘導体の重合体を電気化学的に還元する場合の電解液の溶媒としては、水または非水溶媒が用いられる。非水溶媒としては、本発明の非水系二次電池の電解液の溶媒とし

- 12 -

て具体的にあげた溶媒等を用いることができる。

次にアルカリ処理方法について説明する。

上記のごとく、電気化学的に還元されたアニリンまたはアニリン誘導体の重合体を一度水洗後、または直接アルカリ水溶液で数回洗浄する方法、または重合体をアルカリ洗浄、水洗し、これを交互に数回繰り返し行ない、最後に再度水洗して、最終的に洗浄水のpHが5~9の範囲、好ましくはpH6~8の範囲内になるまで水洗する方法等があげられる。

ここで用いるアルカリ水溶液としては、pHが12以上の水溶液であればいずれのものでも用いることができるが、処理効率を上げるためには、さらにアルカリ度が大きいものの方が好ましい。

アルカリ種としては、水溶性であれば無機アルカリ、有機アルカリのいずれを用いてもよいが、コスト的には汎用のアルカリ種を用いることが好ましい。このようなアルカリ種の具体例としては、 KOH 、 NaOH 等のアルカリ金属水酸化物、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 等のアルカリ土

- 13 -

- 14 -

類水酸化物、アンモニア、アミン等の水溶液があげられる。これらのアルカリ種の中で好ましいものは、 KOH 、 NaOH 及びアンモニア水溶液である。特に、中和処理後の水洗処理及び重合体の減圧乾燥処理で残存アルカリまたは中和塩等を除去するのが簡単であるアルカリ種はアンモニア水である。

還元処理された重合体をアルカリで処理する回数、処理する重合体の量または形状、重合体を製造した工程、処理液濃度、量及び処理容器の大きさまたは形状等により異なるが、通常は1回乃至数回洗浄を行なう。

還元処理された重合体をアルカリで処理するにあたっては、単純に重合体をアルカリ水溶液中に浸漬するだけでも十分に効果を発揮するが、さらに迅速に効果的に洗浄を行なうには、アルカリ水溶液を循環または重合体をアルカリ水溶液中に浸漬した状態で全体を攪拌する方法を用いてもよいし、また超音波等の外部エネルギーを与えてもよい。アルカリ処理時間は、アルカリ処理回数と同

- 15 -

との複合体があげられる。ここでいう複合体とは、アルカリ金属合金と導電性高分子との均一な混合物、積層体及び基体となる成分を他の成分で修飾した修飾体を意味する。

本発明の非水系二次電池に用いる電解液の溶媒としては、非プロトン性でかつ高誘電率のものが好ましい。例えばエーテル類、ケトン類、アミド類、硫黄化合物、リン酸エステル系化合物、塩素化炭化水素類、エステル類、カーボネート類、ニトロ化合物、スルホラン類等を用いることができるが、これらのうちでもエーテル類、ケトン類、リン酸エステル系化合物、塩素化炭化水素類、カーボネート類、スルホラン類が好ましい。これら溶媒の代表例としては、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、モノグリム、4-メチル-2-ペンタノン、1,2-ジクロロエタン、γ-ブチロラクトン、バレロラクトン、ジメトキシエタン、メチルフォルメート、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジメチルホルムアミド、ジメチルス

- 17 -

ルホキシド、ジメチルチオホルムアミド、リン酸エチル、リン酸メチル、クロロベンゼン、スルホラン、3-メチルスルホラン等があげられる。これらの溶媒は二種以上混合して用いてもよい。

なお、当然のことながら、アルカリで洗浄処理する還元されたアニリンまたはアニリン誘導体の重合体の形状は、フィルム状であっても粒状であっても、または粉体状であってもならざるをえない。

本発明において負極活物質として用いられるアルカリ金属としては、 Li 、 Na 、 K 等があげられ、アルカリ金属合金としては、 Li/Al 、 Li/Hg 、 Li/Zn 、 Li/Cd 、 Li/Sn 、 Li/Pb 及びこれら合金に用いられたアルカリ金属を含む三種以上の金属の合金等があげられる。また、導電性高分子としては、ポリピロール及びポリピロール誘導体、ポリチオフェン及びポリチオフェン誘導体、ポリキノリン、ポリアセン、ポリパラフェニレン、ポリアセチレン等があげられる。さらに複合体としては、アルカリ金属合金例えば Li/Al 合金と各種導電性高分子

- 16 -

ルホキシド、ジメチルチオホルムアミド、リン酸エチル、リン酸メチル、クロロベンゼン、スルホラン、3-メチルスルホラン等があげられる。これらの溶媒は二種以上混合して用いてもよい。

また、本発明の非水系二次電池に用いる支持電解質の具体例としては、 LiPF_6 、 LiSbF_6 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 LiBF_4 、 $\text{LiB}(\text{Bu})_4$ 、 $\text{LiB}(\text{Et})_2(\text{Bu})_2$ 、 NaPF_6 、 NaBF_4 、 NaAsF_6 、 $\text{NaB}(\text{Bu})_4$ 、 $\text{KB}(\text{Bu})_4$ 、 KAsF_6 などをあげることができるが、必ずしもこれらに限定されるものではない。これらの支持電解質は一種類または二種類以上を混合して使用してもよい。

支持電解質の濃度は、正極に用いるアニリンまたはアニリン誘導体の重合体の種類、陰極の種類、充電条件、作動温度、支持電解質の種類および有機溶媒の種類等によって異なるので一概には規定することはできないが、一般には0.5~10モル/lの範囲内であることが好ましい。電解液は均一

- 18 -

系でも不均一系でもよい。

本発明の非水系二次電池において、アニリンまたはアニリン誘導体の重合体にドーパされるドーパントの量は、アニリンまたはアニリン誘導体の重合体の繰り返し単位1モルに対して、10～100モル%であり、好ましくは20～100モル%である。

ドーパ量は、電解の際に流れた電気量を測定することによって自由に制御することができる。一定電流下でも一定電圧下でもまた電流および電圧の変化する条件下のいずれの方法でドーピングを行なってもよい。

〔作用〕

本発明において、アニリンまたはアニリン誘導体の重合体を電気化学的に還元し、次いでアルカリで処理する効果は極めて顕著であり、その要因はアニリンまたはアニリン誘導体の重合体を電気化学的に還元処理及びアルカリ処理することによって、重合体中の残存不純物の除去や実質的に作動し得ないドーパントや余分な電解質またはオリゴマー等の除去が電気化学的に還元処理及びアル

カリ処理しない重合体に比べ効果的に行なわれるためか、重合体の構造や機構を電気化学的に還元処理及びアルカリ処理によって、効果的に電池正極として適した方向に改善し得たのか等、何が大きく寄与したかは明確ではない。

しかし、実際に電気化学的に還元処理及びアルカリ処理したまたは処理しないアニリンまたはアニリン誘導体の重合体を電極に用いて電極容量等の電極特性を調べ比較したところ、電気化学的に還元処理及びアルカリ処理した重合体は、これらの処理をしない重合体に比べて極めて良好な電極特性を示した。

このことは、単に重合体中の不純物等を除去する効果だけではなく、重合体の構造や機構をも改善している効果があると解釈することができる。

即ち、最初にアニリンまたはアニリン誘導体の重合体を電気化学的に還元することにより、重合体の機構及び構造に酸化状態から還元状態になる過程で効率的に変化を与え、次いでアルカリ処理を施すことにより、電気化学的に電池活物質また

- 19 -

はその助剤として作用しえない、電解質、不純物等を除去し、重合体の活性化エネルギーを下げているものと推定される。

しかし、還元処理及びアルカリ処理をしない重合体または処理工程が一方のみ、または、処理工程の順序を逆にした場合では、上記機構及び構造の改善がなされないか、または処理途中で停止してしまうことが想定される。

また、電気化学的に還元処理及びアルカリ処理を施した重合体を電極に用いた場合は、放電終了時の残存ドーパントが極めて低く、還元処理及びアルカリ処理しない重合体と同一放電終止電圧に達するまで殆んどドーパントを放出できるためとも考えられる。

〔発明の効果〕

本発明の非水系二次電池は、既存のNi/Cd電池や鉛蓄電池に比べてエネルギー密度が高く、充放電の可逆性が良好であり、かつ自己放電率が極めて低く、高性能な電池特性を示す。

また、重合した正極活物質のアニリンまたはア

- 20 -

ニリン誘導体の重合体を電気化学的に還元し、次いでアルカリ処理を行なうことで、電気化学的還元及びアルカリ処理を行なわないで電池電極に用いた場合と比べて、極めて自己放電率が小さく、電気容量が大きく、エネルギー密度の大きい電池性能を有する。

上記、処理を行わず、ただ、単に重合して得られた重合体を電気化学的に還元したものを正極に用いた場合は、本発明の効果は得られず、また、アルカリ処理のみまたはアルカリ処理してから電気化学的還元処理した場合は、ある程度の効果は得られるものの、その効果は顕著ではなく充分ではない。

しかし、アニリンまたはアニリン誘導体の重合体を電気化学的に還元処理、アルカリ処理の順で処理し、それを正極に用いた電池は、電池性能に与える効果は極めて顕著で有効であった。

〔実施例〕

以下、実施例及び比較例をあげて本発明をさらに詳細に説明する。

- 21 -

- 22 -

実施例 1

(ポリアニリンの製造)

アニリン濃度が 0.2 モル/l の 1 N-HBF₄ の水溶液 100cc 中で、白金極 (15mmφ、直径 0.5mmφ のリード線付き) の面上に、一定電流密度 1.0 mA/cm² で電解重合を行なった。この場合、対極には上記と同径の白金板を用い、参照極に Ag/AgCl 極を用いた。

電解重合電気量が 20 クーロンに達したところで重合を停止させたところ、白金板の両面に総重量が 9.6mg の深緑色のフィブリルが絡み合った形のフィルム状ポリアニリンが得られた。平均重合電位は Ag/AgCl 参照極に対し 0.74 V であった。

(ポリアニリンの処理)

白金板上に電解重合して得られたフィルム状ポリアニリンを蒸留水で 30 分間洗浄し、さらに 80℃ で 4 時間減圧乾燥した後、LiBF₄ が 1 モル/l 濃度の PC (プロピレンカーボネート) と DME (1, 2-ジメトキシエタン) の体積比が

- 23 -

(実験セルの構成)

正極に、上記操作で白金板上に得られたポリアニリンを白金板そのものを集電体として用い、負極に Li と Al の原子比が 50:50 の合金粉末 100mg をニッケル金網上に置き、約 350℃ で 15mmφ の形状に圧着成形したものを用い、ニッケル金網の一部からニッケル線を引き出し負極リード線とした。

電解液としては、1 モル/l 濃度の LiBF₄ を体積比が 1:1 の PC (プロピレンカーボネート) と DME (1, 2-ジメトキシエタン) 混合溶媒に溶解させたものを用いた。

実験セルは上記の構成で第 1 図に示したものをを用いた。

(電池性能試験)

組み立てた電池を、まず 2.0V の電圧になるまで 5 mA/cm² の一定電流で放電したが殆んど電圧が降れなかった。次いで、すぐに同じ電流密度で電池電圧が 4.0V になるまで充電し、以後上記操作を同じ条件で繰り返した。繰り返し回数 6 回

1:1 の混合溶液中に入れ、対極にニッケル金網に圧着した Li 金属を用い、参照極に Li/Li⁺ 極を用い、第 1 図のセルを用いて 0.5 mA/cm² の一定電流密度で参照極に対し、ポリアニリン電極電位が 2.0V になるまで放電した。放電しえた電気量は 2.43 クーロンであった。

このポリアニリンを DME で洗浄し、80℃ で 3 時間乾燥した後、ポリアニリンの重量を測定したところ、その重量は 8.1mg であり、ポリアニリンの色は深緑色に変化していた。

次いで、このポリアニリンを白金板ごと、28wt% 濃度のアンモニア水中に約 1 時間浸漬した。アンモニア水に浸漬中、約 1 分間の超音波を与えた。次いで、蒸留水中に白金板ごとフィルム状ポリアニリンを移し、以下上記の操作を 2 回繰り返した。最後に、白金板ごとポリアニリンを蒸留水で約 1 時間洗浄したところ、洗浄水の pH は 7.2 であった。次いで、80℃ で 4 時間減圧乾燥を行なった。乾燥後のポリアニリンの重量は 5.6mg で黄色を呈していた。

- 24 -

目で充電電気量、放電電気量とも殆んど一定になり、その電気量は、3.35 クーロンであり、この値は正極ポリアニリンのモノマー単位当り (91g)、56 モル% のドーバントが充放電できた計算になる。

以後、上記充放電の繰り返しを続けて行なったところ、充放電効率が、ほぼ 100% であり、サイクル数 200 回目でもサイクル数 6 回目と全く変わらない電気量を充放電できた。また、サイクル数 201 回目の充電後、電池系を開回路で 720 時間放置し、自己放電試験を行なったところ、放電後の放電電気量は 3.30 クーロンを示し、約 1 ヶ月の自己放電率は 1.5% であった。この電池の繰り返し回数 200 回目の正極重量当りの電気容量密度は 166 Ah/kg、エネルギー密度は 497 Wh/kg であった。

比較例 1

(ポリアニリンの製造)

ポリアニリンの製造は実施例 1 と全く同様の方法で行ない白金板上に重合して得られたポリアニ

リン重量は実施例 1 と全く同様に 9.6g であった。

(ポリアニリンの処理)

白金板上に電解重合して得られたポリアニリンを白金板ごと蒸留水に 1 時間浸漬し、浸漬中、超音波を約 1 分間与えた。以後、蒸留水を交換し、上記洗浄を 3 回繰り返したところ、最終的に洗浄水の pH は 6.8 になった。

次いで、ポリアニリンを 80℃ で 1 時間減圧乾燥後、再度蒸留水で 1 時間洗浄した。この洗浄後の蒸留水の pH は 6.8 であり、乾燥前の洗浄蒸留水の pH と変わらなかった。

次いで、再びポリアニリンを白金板ごと 80℃ で 4 時間減圧乾燥したところ、乾燥後のポリアニリンの重量は 9.0g であった。

(電池性能試験)

実施例 1 と全く同様の電解液及び実験セルを用い、実施例 1 と全く同じ条件で電池特性を調べた。第 1 回目の放電電気量は、実施例 1 と異なり、2.20 クーロンの電気量が得られた。以後、実施例 1 と同様に充放電の繰り返しを行なったが、や

はり 6 サイクル目で充放電の電気量がほぼ一定値に達し、その値は 2.87 クーロンであった。

この電気量は、初期放電量 2.20 クーロン相当の D.F. ドーバント重量をポリアニリン重量 9.0g から差し引いた値 7.0g を正味の正極ポリアニリン重量と考えて計算すると、39 モル % のドーピングレベルに相当する。以後、同じ条件で電池の充放電を繰り返したところ、充放電効率はほぼ 100 % で推移したが、サイクル 200 回目の充・放電電気量は 2.82 クーロンになった。

また、サイクル 201 回目に 720 時間の自己放電試験を行なったところ、放電後の放電電気量は 2.19 クーロンに低下した。約 1 ヶ月当りの自己放電率は 22 % であった。

また、繰り返し回数 200 回目の正極重量当りの電気容量密度は 111Ah / kg であり、エネルギー密度は 332Wh / kg であった。

比較例 2

(ポリアニリンの製造)

ポリアニリンの製造は実施例 1 と全く同様の方

- 27 -

法で行なった。白金板上に重合して得られたポリアニリンの重量は実施例 1 と全く同様に 9.6g であった。

(ポリアニリンの処理)

白金板上に電解重合して得られたポリアニリンを白金板ごと蒸留水中に約 30 分間浸漬し、取り込まれた酸等を洗い流した後、濃度 28wt % のアンモニア水中にポリアニリンを白金板ごと約 1 時間浸漬した。アンモニア水に浸漬中、約 1 分間超音波を与えた。次いで、蒸留水中に白金板ごとポリアニリンを移し、以下、上記の操作を 2 回繰り返した。最後に、白金板ごとポリアニリンを蒸留水で約 1 時間洗浄したところ、洗浄水の pH は 7.8 であった。次いで、80℃ で 4 時間、減圧乾燥を行なった。乾燥後のポリアニリンの重量は 5.9g で紫色を呈していた。

(電池性能試験)

実施例 1 と同様に組み立てた電池を、まず 2.0 V の電圧になるまで 5 mA / cm² の一定電流で放電したが殆んど電流が流れなかった。次いで、

- 28 -

直ちに同じ電流密度で電池電圧が 4.0 V になるまで充電し、以後上記操作を同じ条件で繰り返した。繰り返し回数 4 回目で充電電気量、放電電気量とも殆んど一定になり、その電気量は 3.22 クーロンであり、この値は正極ポリアニリンのモノマー単位当り (91g)、51 モル % のドーバントが充放電できた計算になる。

以後、上記充放電の繰り返しを続けて行なったところ、充放電効率はほぼ 100 % であり、サイクル数 200 回目でもサイクル数 4 回目と殆んど変わらない電気量を充放電できた。また、サイクル数 201 回目の充電後、電池系を開回路で 720 時間放置し、自己放電試験を行なったところ、放電後の放電電気量は 2.97 クーロンを示し、約 1 ヶ月の自己放電率は 7.8 % であった。この電池の繰り返し回数 200 回目の正極重量当りの電気容量密度は 148Ah / kg、エネルギー密度は 44Wh / kg であった。

実施例 2

(ポリアニリンの製造)

アニリン濃度が 0.22 モル / l の 1 N - HCl

水溶液100ccをマグネッスターラーで攪拌しながら、これに酸化剤として0.25モル/l相当の $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ を添加し、アニリンを化学重合させた。得られたポリアニリンは粉体状であった。

(ポリアニリンの処理)

上記で得られた粉体状ポリアニリンを蒸留水中に移し、攪拌しながら約10分間洗浄した。次いで、ポリアニリンを80℃で3時間減圧乾燥した。減圧乾燥後のポリアニリン10.0gに、粘着剤としてテフロン1.0g、導電助剤としてカーボンブラック1.0gを配合し、総量12.0gの粉体を良く混合した。次いで、この混合物を白金金網集電体を内部に包含する形で直径10mmφの円板状に成形した。白金金網の一部から白金線でリード線として取り出し、1モル LiBF_4 のPCとDME混合電解液を使用して、対極にニッケル金網に圧着したリチウム板を用い、第1図のセルを用いてポリアニリンを電気化学的に還元した。ポリアニリンの電極電位は、初期、対極リチウムに対し3.45Vで

- 31 -

を混合し、この混合物をニッケル金網上に置いて10mmφの円板状に圧着成形したものを、正極と負極の間に LiBF_4 の濃度が1モル/lであるPCとDMEの体積比が1:1の混合電解液を浸み込ませたポリプロピレン製隔膜をはさんで第2図の実験セルを用い電池特性を調べた。充放電の電流密度を5mA/cm²に設定し、まず放電方向から電池電圧が2.0Vになるまで放電した。次いで、同一電流密度で電池電圧が4.3Vになるまで充電した。以下、同じ条件で充放電の繰り返し試験を行なった。

サイクル数8回目ではほぼ一定の充放電電気量に達し、その値は4.96クーロンであり、正味の正極ポリアニリンに対しては65モル%のドーピングレベルに相当し、また負極ポリパラフェニレンに対しては26モル%のドーピングレベルに相当する。この電池は、サイクル数200回目でも8回目の充放電電気量とほぼ等しい電気量を充放電でき、サイクル数201回目に720時間の自己放電試験を行なったところ、自己放電率は約1ヶ月で3.2%で

- 33 -

あったが、還元電流を0.1mA/cm²の一定電流で対極リチウムに対し電圧が2.0Vになるまで流したところ、電気量として3.12クーロンが得られた。次いで、このポリアニリン電極を白金金網を含んだまま、28wt%濃度のアンモニア水に30分間浸漬した後、この電極を蒸留水中で30分間洗浄した。さらに、上記のアンモニア処理及び蒸留水洗浄処理を3回繰り返したところ、最終的に洗浄後の蒸留水のpHは7.2であった。その後、80℃で4時間減圧乾燥を行なった。重量測定したところ、処理前に比べ重量減少が見られ、正味のポリアニリンの重量は7.25gになっていた。

(電池性能試験)

上記方法で処理したポリアニリンを正極に、負極には山本隆一及び山本明夫、ケミカル・レターズ、1977年第353頁(Yamamoto, T and Yamamoto, A, Chem. Lett, 1977, 353)に記載されている方法でジプロムベンゼンからグリニャール試薬を用いて合成したポリパラフェニレン粉末15g、アセチレンブラック1.5g及びテフロンパウダー1.5

- 32 -

あった。

この電池のサイクル数200回目の正極及び負極重量(カーボンブラック及びテフロンパウダーを除く)当りのエネルギー密度は186Wh/kgであった。

比較例 3

(ポリアニリンの処理)

実施例2と全く同様の方法で重合したポリアニリンを重合液につけたまま、28wt% NH_4OH 水溶液を重合液の塩酸1モルに対し、 NH_4OH が1モルに相当する量を加え、重合液とともポリアニリンを攪拌しながら約2時間中和した。

次いで、ポリアニリンを蒸留水中に移し、攪拌しながら1時間洗浄を行ない、蒸留水を取り換え、さらに30分間洗浄した。洗浄後の洗浄水のpHは7.1であった。その後、ポリアニリンを80℃で4時間減圧乾燥した。

(電池性能試験)

実施例2と全く同様なセルを用い、正極には上記方法で処理したポリアニリン10gにカーボン

- 34 -

ラック及びテフロンパウダーをそれぞれ 1.0g 混合した後、この混合物を白金金網上に置いて 10mm 以内に圧着成形したものを用い、負極には実施例 2 で用いたと全く同様のポリパラフェニレンにカーボンブラック及びテフロンパウダーを添加して成形したものを用いた。電解液も実施例 2 と全く同じものを用いた。電池セット後、放電方向からセル電圧が 2.0V になるまで 0.1 mA/cm^2 の一定電流で放電したところ、流れた電気量は 0.12 クーロンであった。

その後、電流を 5.0 mA/cm^2 と一定として、セル電圧が 4.3V になるまで充電し、そして直ちに、 5.0 mA/cm^2 の電流で 2.0V まで放電した。以下、その繰返しを行ない、電池のサイクル特性を調べた。サイクル 9 回目ではほぼ一定電気量に達し、その値は 5.02 クーロンであった。

この電気量は、正極ポリアニリンに対し 48 モル % のドーピングレベルに相当し、負極ポリパラフェニレンに対し 26 モル % に相当する。

この電池のサイクル数 200 回目の放電曲線から

- 35 -

た。この重量増加は、 BF_4^- がポリアニリンに対し 60 モル % 相当ドーピングした重量増に等しく、充電で流れた電気にほぼ一致した。

また、分析して得た H, C, N 及び F の原子比は、充電前で 10.05 : 12.02 : 2.00 : 0.01 であり、充電後では 10.15 : 12.03 : 2.00 :

4.85 であり、F の比は、 BF_4^- が充電したとすると充電電気量とほぼ一致した値が得られた。元素分析での H の値の中には、分析操作時等の水分などの影響も考えられるが、H, C, N, F 以外の残りの元素重量比率は、充電前で 0.2%、充電後で 5.1% であり、充電前には殆んどドーパント等が含まれていないことが確認できた。また、充電後の残りの元素 5.1% の値は、これを BF_4^- 中の B と考えると充電電気量等から求めたドーピングレベルと非常によく一致した。

次いで、初期重量 5.6g のポリアニリンを上記と全く同様にして一度 4.0V の一定電圧で 30 分間充電した後、続いて 0.1 mA/cm^2 の電流で電圧が対極 Li に対し 2.0V になるまで放電したとこ

求めた正極及び負極の重量 (カーボンブラック及びテフロンパウダーを除く) 当りのエネルギー密度は 165 Wh/kg であった。

また、サイクル数 201 回目に 720 時間の自己放電試験を行なったところ、自己放電率は約 1 ヶ月で 25% であった。

実施例 3

実施例 1 と全く同様な方法で重合及び処理をして得られた重量 5.6g のポリアニリンを正極とし、実施例 1 と同様のセルを用い、対極にリチウム金属を用いて対極に対して 4.0V の一定電圧で 30 分間充電した。流れた電気量は 3.57 クーロンであった。

充電終了後、ポリアニリン電極を AN (アセトニトリル) 中に 3 時間浸漬し、洗浄した後、80℃で 4 時間減圧乾燥して、ドーピングレベルを重量測定により確認した。また、元素分析法及び化学分析法にて充電前、充電後のポリアニリンを分析しドーピングレベルを確認した。

充電後のポリアニリンの重量は、8.8g であっ

- 36 -

ろ、充電電気量は 3.57 クーロンであったが、放電電気量は 3.54 クーロンであった。

このポリアニリン電極を上記と同様に AN で洗浄した後、80℃で 4 時間減圧乾燥して重量測定及び元素分析を行なった。

充放電を行なった後の重量は 5.7g であり、ほぼ充放電を行なう前の重量に等しかった。

また、分析して得た H と C と N と F の比は 10.05 : 12.01 : 2.00 : 0.05 であり殆んど BF_4^- が残存していないことが確認できた。

比較例 4

比較例 1 と全く同様な方法で重合及び後処理を行なって得られたポリアニリン 9.0g を正極とし、実施例 3 と同じセルを用いて、対極リチウムに対し、2.0V の電圧になるまで一定電流の 0.1 mA/cm^2 で放電した後、AN で洗浄、さらに 80℃で 4 時間の減圧乾燥を行ないポリアニリンの重量を測定した。2.0V まで放電できた電気量は、

2.43 クーロンであり、また放電後のポリアニリンの重量は 6.9g であった。

また、放電前（重合後、水洗浄処理乾燥したもの）及び上記放電試験を行なったポリアニリンの H, C, N, F の元素比の分析を実施例 3 と同様に行なった。

放電前のポリアニリンの H, C, N, F の原子比は、11.50 : 12.30 : 2.00 : 4.02 であり、約 50 モル % の BF_4 がドーピングしている値になったが、H, C, N, F 以外の残りの元素の重量比率は 10.0% あり、ドーパントの B 以外にも相当量の不明分が残存していた。

また、放電後のポリアニリンの H, C, N, F の原子比は、10.80 : 12.40 : 2.00 : 1.29 であり、この F の値は BF_4 換算すると 16 モル % のドーピングレベルに相当し、アルカリ洗浄処理を施さなかったポリアニリンは、ドーパントを完全に放出できないか、またはドーピング以外で残存している BF_4 等が多量に含まれていることが確認できた。

比較例 5

比較例 2 と全く同様な方法で重合及び後処理を

行なって得られたポリアニリン 5.9g を正極とし、実施例 3 と同じセルを用いて、対極リチウムに対し、4.0V の電圧で 30 分間充電した。流れた電気量は 3.24 クーロンであった。

次いで、AN で洗浄し、80℃ で 4 時間減圧乾燥を行なった後、ポリアニリンの重量を測定したところ、8.8g であった。この重量増は BF_4 がポリアニリンに対し 52 モル % 相当ドーピングした重量増に等しく、充電で流れた電気量にほぼ一致した。また、分析して得た H, C, N, 及び F の原子比は、充電前で 9.10 : 12.02 : 2.00 : 0.02 であり、充電後では、9.15 : 12.05 : 2.00 : 4.20 であり、F の値は BF_4 が充電したとすると充電電気量とほぼ一致した値が得られた。また、各測定元素の以外の残りの重量比率は、充電前で 0.2%、充電後で 5.0% であり、実施例 3 と同様ドーパント以外の残存成分は少ないことがわかった。また、実施例 3 と同様に初期重量 5.8g のポリアニリンを上記と全く同様にして 4.0V の定電圧で 30 分間充電した後、0.1mA /

- 39 -

cm^2 の電極で電圧が 2.0V になるまで放電したところ、充電電気量は 3.24 クーロンであったが、放電電気量は、3.22 クーロンであった。

この電極を AN で洗浄し、80℃ で 4 時間減圧乾燥して重量測定及び元素分析を行なった。充放電を行なった後の重量は 5.7g であり、充放電を行なう前の重量に等しかった。

また、元素分析して得た、H と C と N と F の比は 9.15 : 12.02 : 2.00 : 0.04 であり、これも殆んどドーパントが残存していないことが確認できた。また、分析結果からは H 以外は実施例 3 と殆んど変化なかった。しかし、同じ充電電圧では、電気化学的に還元処理及びアルカリ処理を行なう方が、単にアルカリ処理を行なったものより、高濃度にドーピングできることから、処理によりポリアニリンの構造等が変化し、充電時のポリアニリンのドーピングに対する電位が低くなり、低電圧で高濃度のドーパントをドーピングできることが確認できた。これは、電解液の安定性にも大きく寄与していると推定される。

- 41 -

- 40 -

実施例 4

0.22 モル/l の 2-メトキシアニリンを 1.5 モル/l 濃度の HBF_4 水溶液に溶解し、実施例 1 と同様の条件で電解重合させ、白金板の面上にポリ(2-メトキシアニリン)を得た。得られたポリ(2-メトキシアニリン)を実施例 1 と全く同様な方法で電気化学的に還元し、次いでアルカリ洗浄した後、減圧乾燥してポリ(2-メトキシアニリン)の重量を測定したところ、6.3g であった。

このポリ(2-メトキシアニリン)を正極に用い、負極には Li 金属をニッケル金網に圧着したものをを用い、電解液に 1 モル/l 濃度の LiClO_4 の PC 液を用いて第 1 図と同様のセルを用いて電池特性を調べた。

充放電の設定電圧及び電流密度は実施例 1 と全く同様の条件で行なった。

この電池は、サイクル数 7 回目でほぼ一定の充放電電気量に達し、以後充放電の電気量は殆んど変わらず、サイクル 50 回目の充放電電気量は 2.85

- 42 -

クーロンであった。この電池のエネルギー密度を正極重量当りに対して計算すると 370wh/kgであった。

また、サイクル51回目に 720時間の自己放電試験を行なったところ、約1ヶ月の自己放電率は 8%であった。

比較例 6

実施例4と同じ条件で重合して得たポリ(2-メトキシシアニン)を比較例1と全く同じ方法で洗浄処理を行なった。減圧乾燥後、このポリ(2-メトキシシアニン)を正極に用い、対極にLi金属を用い、電解液に1モル/l濃度の LiClO_4 のPC液を用いて、第1図のセルと同様のセルを用いて実施例4と同じ条件で電池特性を調べた。

この電池のサイクル50回目の充放電電気量は 2.60 クーロンであり、エネルギー密度を計算すると正極重量当り、320wh/kgであった。

また、サイクル51回目に 720時間の自己放電試験を行なったところ、約1ヶ月の自己放電率は35

%であった。

比較例 7

実施例4と同じ条件で重合して得たポリ(2-メトキシシアニン)を比較例2と全く同じ方法で洗浄処理し、減圧乾燥した。以下、実施例4と同じ条件で電池特性を調べた。

この電池のサイクル50回目の充放電電気量は、2.78 クーロンであり、エネルギー密度を計算すると、正極重量当り、350 wh/kgであった。また、サイクル51回目に 720 時間の自己放電試験を行なったところ、約1ヶ月の自己放電率は、15%であった。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の一具体例である密閉フタ付電池実験用ガラスセルの断面概略図であり、第2図は本発明の一具体例である非水系二次電池の特性測定用電池セルの断面概略図である。

- | | |
|----------|------------|
| 1…白金リード線 | 2…参照極 |
| 3…作用極 | 4…対極 |
| 5…電解液 | 6…ガラス製密閉フタ |

- 4 3 -

- | | |
|---------------------|------------|
| 7…ガラス製電池セル | 8…負極用リード線 |
| 9…負極集電体 | 10…負極 |
| 11…多孔質ポリプロピレンセパレーター | |
| 12…正極 | 13…正極集電体 |
| 14…正極リード線 | 15…テフロン製容器 |

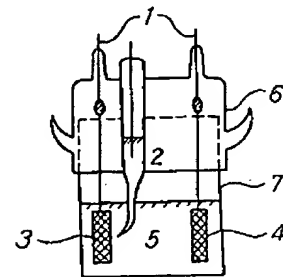
特許出願人 昭和電気株式会社

株式会社 日立製作所

代理人 弁理士 菊地 裕一

- 4 4 -

第1図



第2図

